

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav elektrotechnologie



Teze disertační práce

ve studijním oboru
MIKROELEKTRONIKA A TECHNOLOGIE

Ing. Petr Špičák

**STUDIUM HYDROXIDŮ A OXIDŮ KOVŮ VE
VODNÝCH ROZTOCÍCH**

STUDY OF METAL OXIDES AND HYDROXIDES IN AQUEOUS
SOLUTIONS

Školitel: prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Brno 2010

Klíčová slova

Alkalické akumulátory, Ni-Cd, NiMH, hydroxid nikelnatý, elektrodpozice, elektrochemické křemenné mikrováhy, EQCM, cyklická voltametrie, α -Ni(OH)₂

Key words

Alkaline accumulators, Ni-Cd, NiMH, nickel hydroxide, electrodeposition, electrochemical quartz crystal microbalance, cyclic voltammetry, α -Ni(OH)₂

Práce je k dispozici na Vědeckém oddělení děkanátu FEKT VUT v Brně, Technická 8, Brno, 612 00.

©Petr Špičák

Obsah

1. Úvod	3
2. Alkalické akumulátory	4
2.1. Kladná elektroda	4
2.2. Hydroxid nikelnatý	6
2.3. Vliv kobaltu na parametry hydroxidu nikelnatého	8
2.4. Elektrolyt	8
3. Elektrochemické křemenné krystalové mikrováhy	9
3. Cíle disertace	10
4. Elektrodeponované vrstvy	11
5. Práškové hydroxidy nikelnaté	13
6.1. Víceprvkový doping α -Ni(OH) ₂ s přidavkem Co, Mn a Al	14
6.2. Příprava materiálů dopovaných titanem	15
7. Závěr	19
8. Literatura	21

1. Úvod

Oxidy a hydroxidy kovů jsou v dnešní době velmi často využívány jako elektrody pro elektrochemické zdroje proudu. Tyto jsou nedílnou součástí mobilních aplikací, dále se používají například jako zálohové systémy [1]. Právě využití přenosných zdrojů energie je aktuální téma. Velmi výrazně roste poptávka pro veškerá mobilní zařízení a tím i snaha o vytvoření zdrojů – baterií a akumulátorů se stále lepšími parametry, mezi které patří elektrochemická kapacita, životnost, cena, nízká hmotnost a další.

Zlepšování těchto parametrů lze provést úpravami současných technologií, využitím zcela nových, nebo kombinacemi obojích. Výzkum v oblasti baterií se soustředí na elektrodové materiály, ve kterých probíhají elektrochemické reakce, které jsou zdrojem proudu. Právě správné pochopení těchto reakcí vede ke kýženému výsledku, tedy zlepšení požadovaných parametrů a následně i celé baterie nebo akumulátoru [1-2].

Pro studium proudotvorných reakcí existuje mnoho elektrochemických a fyzikálních technik [3-4], mezi které lze zařadit i křemenné krystalové mikrováhy EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) [5].

Křemenné mikrováhy označované někdy jako piezoelektrický senzor jsou velmi vhodnou technikou pro sledování hmotnostních změn v elektrodových materiálech během jejich cyklování (nabíjení a vybíjení). Jejich současné použití spolu s klasickými elektrochemickými technikami má za cíl exaktně určit povahu probíhající reakce. Různé způsoby přípravy a další modifikace struktury aktivních hmot pak lze díky výsledkům těchto měření přesně identifikovat a na jejich základě navrhnout další úpravy a vylepšení.

Disertační práce věnuje hlavní pozornost kladné elektrodě pro nikl-metalhydridové, nikl-kadmiové a nikl-zinkové (souhrnně je lze označit jako alkalické) baterie.

Kladná elektroda pro alkalické akumulátory je tvořena hydroxidem nikelnatým Ni(OH)_2 , který se vyskytuje ve dvou základních formách (α a β) s rozdílnou krystalografickou strukturou, ale také elektrochemickou kapacitu [6].

Komerčně používaná β - Ni(OH)_2 nevykazuje tak dobré parametry jako α - Ni(OH)_2 a je tedy snaha popsat a následně dovést k praktickému využití α hydroxid nikelnatý. Problém aktivnější formy je nestabilita a její transformace na β fázi. Pokud obě modifikace použijeme jako elektrodu, dochází téměř ke stejné reakci s malými rozdíly, které se projevují hmotnostními změnami při cyklování. Ty je možné in-situ sledovat pomocí EQCM.

Tato práce si klade za cíl detailně popsat obě fáze hydroxidu nikelnatého pomocí elektrochemických křemenných mikrovah. Důraz je kladen na jejich odlišné chování. Na základě zjištěných skutečností jsou navrženy úpravy v přípravě nebo složení aktivní hmoty vedoucí ke zvýšení stability alfa formy.

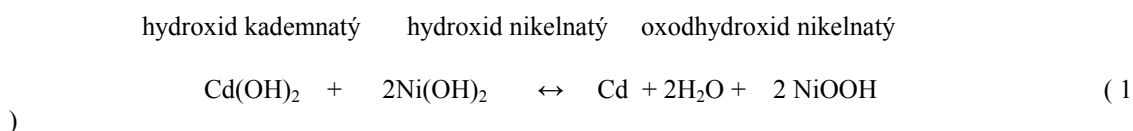
2. Alkalické akumulátory

Alkalické akumulátory patří mezi tzv. sekundární zdroje, je tedy možné jejich opakované použití (znovunabíjení). Dle složení elektrolytu patří do skupiny alkalických akumulátorů především tyto systémy: NiCd, NiMH, NiFe, NiZn, AgZn. Jejich vývoj začal v roce 1899, kdy byl udělen první patent (W. Jungner) na NiFe akumulátor [7]. O dva roky později dostává T. A. Edison patent [8] na NiCd systém (kapsové, později trubkové elektrody).

Alkalický akumulátor má životnost deset až dvacet let a byly dokonce zaznamenány případy, kdy niklo-ocelová trakční baterie pracovala i 40 let. Elektrolyt je 20 až 22 procentní roztok hydroxidu draselného (KOH) nebo sodného (NaOH) v destilované vodě. Kladnou elektrodu tvoří hydroxid nikelnatý s příměsí zlepšující jeho parametry (nikl, grafit, kobalt). Záporné tvoří směs kadmia, železa a oxidů železa.

Důvody, proč jsou Ni-Cd nebo NiMH akumulátory používány jsou vysoká spolehlivost, dlouhá životnost a cyklovatelnost (řádově tisíce cyklů podle typu konstrukce), vyšší měrná energie než olověné (40-80 Wh/kg), široký rozsah pracovních teplot (-50 až 70 °C) i kapacit, schopnost snášet vysoké nabíjecí i vybíjecí proudy, výborná mechanická odolnost. Mají samozřejmě i své nevýhody, sem patří především toxicita kadmia, nízké svorkové napětí (1,2V), nižší účinnost nabíjení a relativně vysoké samovybíjení. [9-10].

Základní chemická reakce probíhající v NiCd akumulátorech je následující:



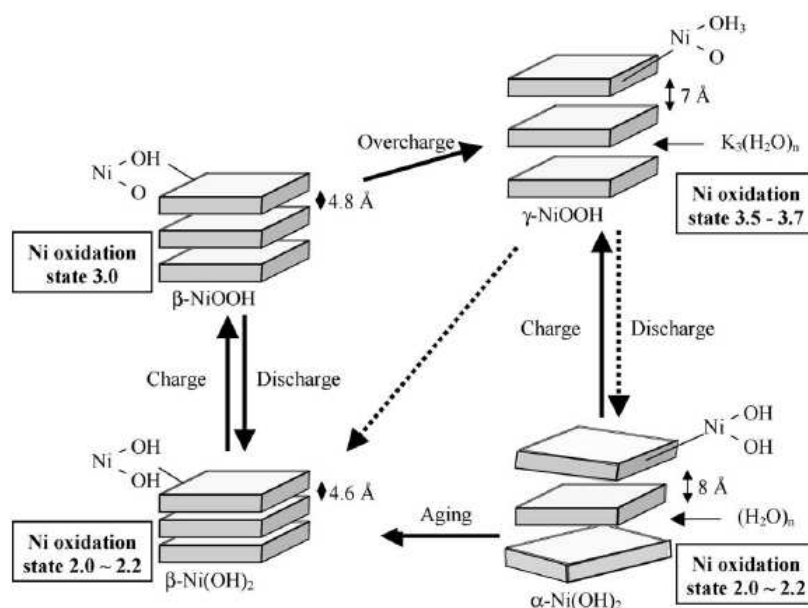
2.1. Kladná elektroda

Aktivní hmota kladné elektrody u je tvořena oxohydroxidem nikelnatým NiOOH v nabitém stavu a hydroxidem nikelnatým Ni(OH)₂ ve stavu vybitém. Jedná se o vrstevnatou strukturu, kde aktivní vrstvy tvoří NiO₂ a atomy vodíku jsou vázány v mezivínech pomocí vodíkových můstků. Základní stavební jednotkou je

oktaedr NiO_6 . Vrstvy jsou nakupeny nad sebe podél osy c , podobně jako u O-H vazby jsou mezi nimi van der Waalsovy, tedy slabé interakce [11].

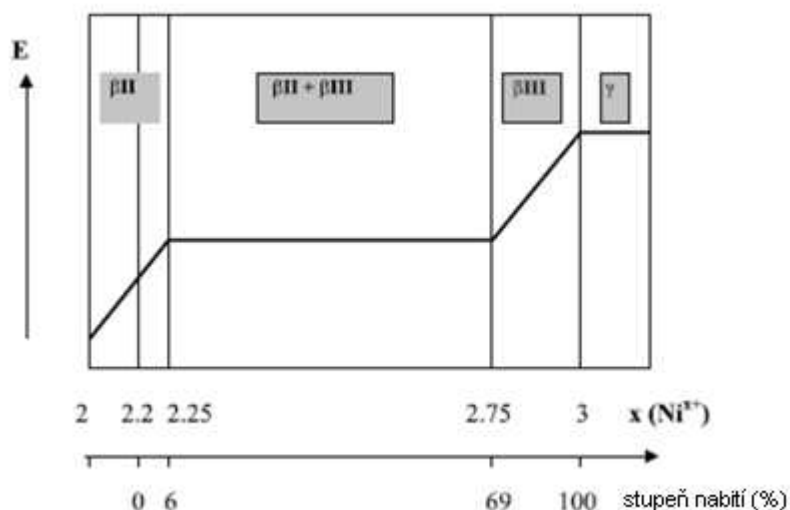
Existují dvě základní modifikace hydroxidu nikelnatého, které se označují jako α a β fáze. Obě fáze jsou vrstevnaté struktury a liší se pouze vzdáleností rovin a výplní mezivrství. Hydroxid nikelnatý používaný v bateriích jako kladná hmota již přes 100 let má podobu β fáze. K praktickému využití fáze α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v průmyslových aplikacích zatím nedochází kvůli její nestabilitě. Tento systém je studován již přibližně dvě desetiletí, avšak publikované výsledky si často navzájem odporují, případně vychází z původních zjištění [12-16].

Všeobecně se jako platný bere Bodeho diagram [17], který zobrazuje všechny fáze a to ve stavu nabito i vybito.



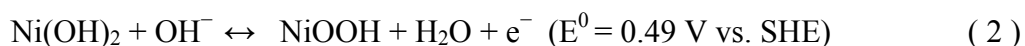
Obr. 2.1. Bodeho diagram hydroxidu nikelnatého- převzato z [6]

Komerčně využívané systémy pracují na redoxním páru β^2/β^3 , kde číslice dva nebo tři vyjadřuje oxidační stav niklu. Snahou je dosáhnout použitelnosti druhého páru α/γ , který je elektrochemicky mnohem výhodnější, protože je zde vyšší měrná kapacita díky teoreticky možné dvouelektronové výměně na atom niklu [6, 18]. Problém, který brání komerčnímu využití je nestabilita alfa fáze, která v silně alkalickém elektrolytu postupně přechází na beta fázi. Tuto transformaci urychluje vyšší koncentrace elektrolytu (tedy pH) a teplota. Kromě již zmíněné vyšší měrné kapacity je tu druhá velká výhoda a tou je absence objemových změn při přebíjení. Při přebíjení beta fáze dojde k postupnému přechodu β^3 na γ a tím oddálení bazálních rovin NiO . Tento jev se v makroskopickém měřítku projeví bobtnáním elektrody. Při vybíjení dochází k opětovnému zmenšení objemu a při dlouhodobém namáhání dochází ke zhoršení elektrických vlastností v důsledku ztráty elektrického kontaktu mezi jednotlivými zrny, případně s proudovým sběračem (nikl, hliník, kobalt). Z externího pohledu pak dojde ke ztrátě kapacity (vlivem „zaizolování“ zrn), případně k růstu vnitřního odporu [19].

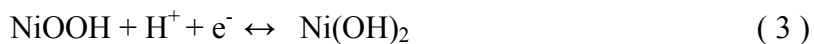


Obr. 2.2. Závislost fáze hydroxidu nikelnatého na stavu nabití

Základní rovnice popisující reakci v hydroxidu nikelnatém při nabíjení a vybíjení ve zjednodušeném stavu se uvádí nejčastěji v tomto tvaru [20]:



Ačkoliv chemická reakce dle rovnice (2) se zdá být jednoznačná a jednoduchá, skutečný mechanismus je velmi složitý. Z jiného pohledu lze uvedenou reakci chápat také jako mechanismus difúze vodíkových kationů:



2.2. Hydroxid nikelnatý

Hydroxid nikelnatý je ve vodě prakticky nerozpustná látka zelené barvy, která krystalizuje v hexagonální modifikaci. V dobře krystalickém stavu (stav, který vykazuje malé množství poruch krystalové mřížky) je však elektrochemicky neaktivní. Jedná se o vrstevnatou strukturu, kde aktivní vrstvy tvoří NiO_2 a atomy vodíku jsou vázány v mezirovinných prostorech pomocí vodíkových můstků. Základní stavební jednotkou je oktaedr NiO_6 . Vrstvy jsou nakupeny nad sebe podél osy c podobně jako O-H vazba a jsou mezi nimi van der Waalsovy, tedy slabé interakce.

Existují dvě základní modifikace hydroxidu nikelnatého, které se označují jako α a β fáze. Obě fáze jsou vrstevnaté struktury a liší se pouze vzdáleností rovin a výplní mezivrství. Nabíjením (odevzdáním elektronu) pak přechází na tzv. oxohydroxid nikelnatý NiOOH .

β -Ni(OH)₂

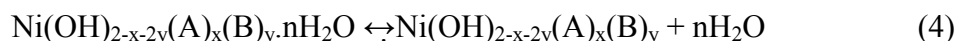
Dodnes používaná fáze, vykazuje hexagonální uspořádání úzce spjaté (roviny NiO jsou relativně blízko u sebe, což má vliv na povahu vazby), s mřížkovými parametry:

$a = 0,3126$ nm, $c = 0,4605$ nm, kde a je vzdálenost mezi atomy niklu a c je vzdálenost rovin.

Teoretická kapacita hydroxidu nikelnatého při jednoelektronové výměně je 289 mAh.g^{-1} [20-22]

α -Ni(OH)₂

Z hlediska akumulátorů se jedná o elektrochemicky aktivnější fázi, sumárně lze alfa hydroxid popsat jako: $\text{Ni(OH)}_{2-xA_yB_z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde A a B jsou jedno a dvojmocné anionty a $x = y + 2z$. Koeficienty x , y a n lze vypočítat z chemické analýzy, jejich poměr se liší podle typu přípravy. Z termálních studií lze odvodit rovnováhu pro stupeň hydratace:

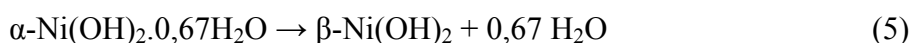


Strukturu α lze popsat jako dvojrstvou s uspořádáním (001), tedy v ose c . Střídají se brucitové vrstvy a sekundární vrstvy molekul vody a aniontů mezi brusitovými rovinami.

Jiný pohled na α -Ni(OH)₂ je tento: $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$, je izomorfní s brucitem $\text{Mg(OH)}_2 \cdot [\text{A}^y\text{B}^{2z-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, kde $x = y + 2z$ ($\text{M} = \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn} \dots$; $\text{M}' = \text{Al, Cr, Fe, Se} \dots$; $\text{A} = \text{Cl, NO}_3, \text{ClO}_4 \dots$; $\text{B} = \text{SO}_4, \text{CO}_3 \dots$).

Na rozdíl od β -Ni(OH)₂ se stabilně uspořádanými vrstvami vykazuje α -Ni(OH)₂ neuspořádanou turbostratickou strukturu (roviny jsou náhodně orientované ve směrech XY). Jde tedy o interkalát, vrstevnatý hydroxid.

Přechod na beta fázi nastává při cyklování nebo stárnutím v silně alkalické médiu:



Poslední výzkumy naznačují, že aniony z výchozího roztoku jsou adsorbovány v mezioviněm prostoru spolu s molekulami vody. Adsorpce různých aniontů s různým iontovým poloměrem je zodpovědná za rozdílnost mezioviných vzdáleností, ta kolísá v rozmezí 0.82 nm pro uhličitany a dusičnany až po 13,2 nm pro další anionty. Podle posledních pozorování má největší afinitu skupina $(\text{CO}_3)^{2-}$, která pochází především ze vzdušného CO₂ a pokud ji chceme při procesu vyloučit, je třeba provádět přípravu v ochranné atmosféře. [27-30]

Přebytek negativního náboje způsobený obsahem aniontů v meziovinách je kompenzován hydroxilovými vakancemi ve vrstvách hydroxidu nikelnatého. Tyto anionty zajišťují kohezi (soudržnost) NiO vrstev podél osy c díky elektrostatickým

interakcím mezi kladně nabitými vrstvami a záporně nabitými částicemi z mezirovin a to navzdory jejich relativně velké vzdálenosti.

β -NiOOH

Jedná se o nabitý stav, nikl se tu vyskytuje ve třetím mocenství. Ve skutečnosti je valence menší než 2.9 díky tomu, že vodíkové protony (H^+) zabírají místo atomům niklu, průměrný valenční stav niklu pak klesá z +3 na +2.9. [23,24].

γ -NiOOH

Gama fáze oxohydroxidu nikelnatého může vznikat nabíjením alfa fáze, kdy dochází k oxidaci teoreticky až na čtvrté mocenství niklu (pravděpodobněji však jde o směs třetího a čtvrtého mocenství), nebo přebíjením β -NiOOH.

Při nabíjení dochází k oddálení rovin díky další oxidaci, teoretickému přechodu části niklových atomů až na čtvrté mocenství NiO_2 a současné interkalaci molekul vody, OH^- a dalších anionů ($(CO_3)_2^{2-}$, $(NO_3)^-$) případně kationů z elektrolytu K^+ do mezivrství pro kompenzaci elektroneutality.

γ -NiOOH je směs niklu ve třetím a čtvrtém mocenství, průměrný (maximální) oxidační stav je udáván jako +3.67, čtvrté mocenství je některými autory odmítáno, naopak někteří autoři uvádí gama fázi jako směs Ni^{2+} a Ni^{4+} . [25,26]

2.3. Vliv kobaltu na parametry hydroxidu nikelnatého

Přísada kobaltu ($CoOOH$) do aktivní hmoty vede ke zlepšení vodivosti a současně ke zvýšení využití aktivní hmoty. Kobalt zůstává ve třetím mocenství, pouze při nízkých potenciálech, ležících pod úrovní vybitého hydroxidu nikelnatého se může přeměnit na elektrochemicky neaktivní a rozpustnou sloučeninu. Kobalt lze přidat buď ve formě hydroxidu, který přímo oxiduje na $CoOOH$, nebo jako oxid CoO , který nejdříve hydratací váže vodu a až dále oxiduje. CoO může vykazovat lepší reverzibilitu při elektrochemickém cyklování. Kobalt pomáhá udržet nikl ve vyšším oxidačním stavu než je 3. Tento efekt je podobný přidavku $LiOH$ do elektrolytu. Další výhodou je, že kobalt působí jako protilátka proti tzv. otravě železem (tento efekt naopak snižuje přepětí kyslíku). Přísada asi 12 % Co způsobí zvýšení přepětí kyslíku (vývin O_2 začíná při vyšších potenciálech) při nabíjení konstantním proudem. [31]

2.4. Elektrolyt

Je to jeden ze základních stavebních prvků akumulátorů a baterií obecně, jsou na něj kladeny vysoké požadavky zejména v oblasti vysoké iontové vodivosti, nízkého bodu tuhnutí a nízké (ideálně nulové) reaktivity s aktivním materiálem elektrod a dalšími použitými prvky.

Z hlediska vodivosti je pro alkalické akumulátory nejvýhodnější hydroxid draselný KOH . O něco méně vodivý je hydroxid sodný $NaOH$, který se také používá

v některých speciálních aplikacích. Vlastnosti KOH a NaOH jsou obecně velmi podobné.

Pozitivní vliv příměsi LiOH do elektrolytu je znám již od počátku 20. století (Edison). Jedná se o prodloužení životnosti takto dotovaných systémů, vliv na kapacitu je na rozdíl od systémů Ni-Fe zanedbatelný.

S rostoucí teplotou (a hloubkou cyklování) ještě roste pozitivní efekt LiOH, do elektrolytu se přidává v množstvích 10-50 g/l. LiOH má stejný vliv na nabíjecí i vybíjecí potenciál a to jak pro trubkové, tak i ploché elektrody. Zvýšený nabíjecí potenciál je sekundární efekt na grafit obsahující materiál. Hoření (oxidace) grafitu při přebíjení zvyšuje obsah uhličitánů v elektrolytu. Kapsová kadmiová elektroda není LiOH ovlivňována.

Jednou z teorií je, že LiOH udržuje aktivní materiál kladné elektrody v jemně rozdělených částicích, potlačuje jakousi aglomeraci hydroxidu nikelnatého a to především za zvýšených teplot. Příčinnou je adsorpce iontů na povrchu hmoty, která roste s klesajícím atomovým číslem. Takto adsorbované lithium zadržuje nikl ve vyšším oxidačním stavu (+4), což má vliv na tvar vybíjecí charakteristiky, roste kapacita a cyklovatelnost [32].

Přestože přidávkou LiOH klesá vodivost elektrolytu, tvar vybíjecí křivky se změní k lepšímu, zpočátku je napětí vyšší a ke konci vybíjení je méně strmý propad.

3. Elektrochemické křemenné krystalové mikrováhy

Elektrochemické křemenné krystalové mikrováhy (EQCM) jsou velmi přesná měřicí metoda určená pro měření změny rezonanční frekvence, ze které se dá odvodit změna hmotnosti. Skládají se z výbrusu křemenného krystalu (SiO_2) s dvojicí kovových elektrod, na které se přivádí střídavé elektrické pole (napětí). To vyvolá v krystalu mechanické kmitání. Frekvence kmitů mají vlastní rezonanční frekvenci, která je velmi stabilní a citlivě reaguje na změny hmotnosti materiálu na elektrodách. Koncem 60. let G. Sauerbrey [5] publikoval základní rovnici, která umožnila využití QCM jako hmotnostního senzoru. Spojením s některou z elektrochemických metod (například cyklická voltametrie) dostáváme EQCM, kde první písmeno znamená elektrochemické

Tyto změny rezonanční frekvence lze popsat pomocí základního vztahu pro křemenné mikrováhy, Sauerbreovy rovnice [5]:

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \quad (6)$$

kde Δf je změna frekvence, f_0 je rezonanční frekvence samotného krystalu, Δm je změna hmotnosti, A je piezoelektricky aktivní oblast (plocha, kde se elektrody překrývají), ρ_q je hustota křemene, μ_q modul pružnosti ve stříhu. [89]. Právě EQCM jsou v této práci využívány spolu s dalšími elektrochemickými metodami pro studium hydroxidů nikelnatých in-situ hmotnostního hlediska.

3. Cíle disertace

Hlavním vědeckým cílem práce je přesné prostudování vlivu příměsí do struktury alfa fáze hydroxidu nikelnatého, popis reakcí v něm probíhajících při oxidaci na γ -NiOOH, tedy při nabíjení hmoty. Dále pak zjištění možné spoluúčasti kationů z elektrolytu (K^+ , Li^+ ,...) nebo anionů zbylých z přípravy (OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^-), na proudotvorné reakci a případné degradaci struktury.

Objasnění podstaty jevů, které v kladné elektrodě probíhají, by mělo vést ke stabilizaci tohoto materiálu a jeho následnému komerčnímu využití. Tomu zatím brání malá stabilita v silně alkalickém prostředí a degradace alfa fáze na beta strukturu. Jedna z teorií, proč k tomuto jevu dochází, říká, že aniony, které jsou z výroby obsaženy v mezirovinných prostorech mohou při vybíjení deinterkalovat a při nabíjení interkalovat zpět do mezirovinných prostor. U kationů je situace odlišná, při vybíjení by mohly obsazovat vakance v krystalické struktuře hmoty.

Právě deinterkalace aniontů může mít za následek přiblížení Ni-O vrstev, což vede k porušení neuspořádané struktury a tedy transformaci na β -fázi, případně na jakýsi mezistupeň, který se někdy označuje jako špatně krystalovaný beta hydroxid nikelnatý β_{BC} .

Význam využití křemenných krystalových mikrovah spočívá v možnosti in-situ měření hmotnostních změn elektrody (aktivního materiálu) a následnému zpracování pomocí matematického modelu. Touto metodou je možné z naměřených massogramů (závislost změny hmotnosti na přikládaném napětí během cyklické voltametrie) naměřených pomocí EQCM a voltamogramů spočítat relativní hmotnost vyměňovaných částic mezi elektrodou a elektrolytem.

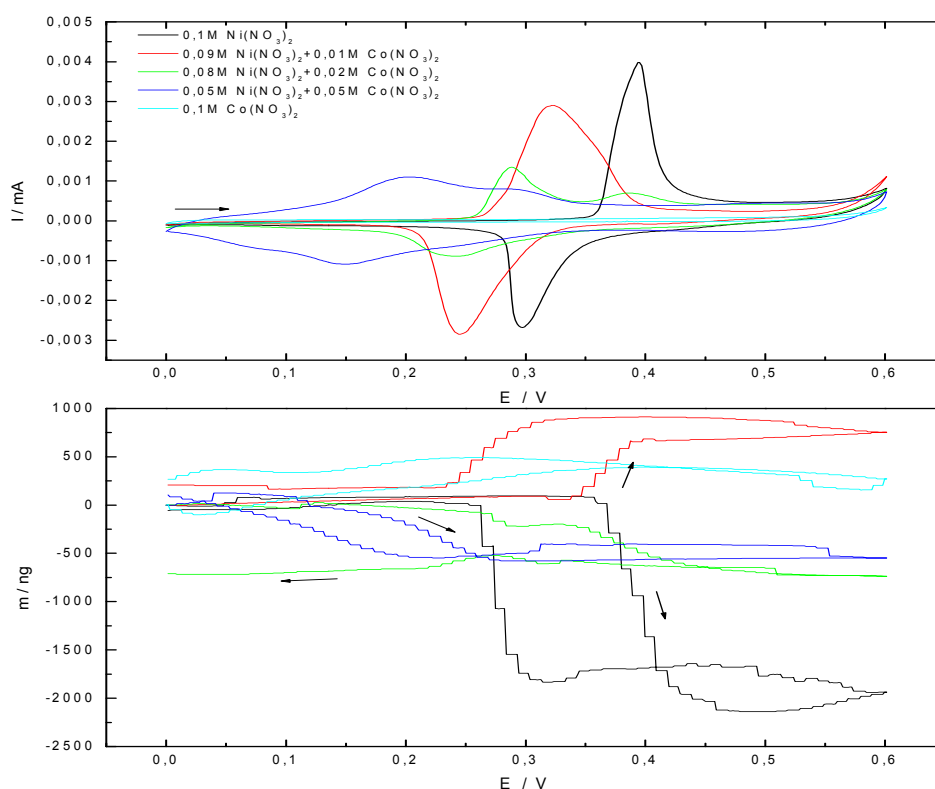
Studovaný hydroxid nikelnatý slouží jako aktivní materiál pro kladnou elektrodu v alkalických akumulátorech a lze připravit dvěma odlišnými technikami: elektrodepozicí a chemickou přípravou (tzv. srážením). Jedním z výstupů mé práce je porovnání jejich vlastností a zhodnocení vlastností pro komerční užití.

Právě odlišnost obou struktur (α a β) je třeba prostudovat, největší rozdíly jsou očekávány u vyplnění mezirovinných prostor aniony s odlišným množstvím a stupněm hydratace.

Pro úspěšné splnění těchto cílů bylo třeba provést některé dílčí úkoly. Optimalizace metody nanášení výchozích materiálů na elektrodu křemenných mikrovah, určení poměrného množství pojiva při přípravě elektrodových materiálů, vodná volba dopujících příměsí, které pozitivně ovlivňují parametry výsledné hmoty spolu s návrhem postupu přípravy aktivní hmoty chemicky srážené v reaktorech. V kapitole 5 jsou shrnuty výsledky z měření parametrů elektrodeponovaných i chemicky srážených hmot a jejich porovnání. Zcela nově je připravená hmota s přidavkem třímocného hliníku a čtyřmocného titanu (NiTiAl), který je do struktury zaváděn přes mezistupeň peroxotitaničitanu.

4. Elektrodeponované vrstvy

Výchozí elektrolyt pro přípravu elektrodeponovaného $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se skládá z vodného roztoku dusičnanu nikelnatého $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Ten je možné doplnit o aditivum (dusičnan nebo síran vhodného kovu), které pak mění složení nadeponované vrstvy a to téměř přesně v molárním poměru koncentrací výchozích dusičnanů [6],



Obr. 5.1. Porovnání CV charakteristik pro různé výchozí koncentrace $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ v 6M KOH pro 10. sken

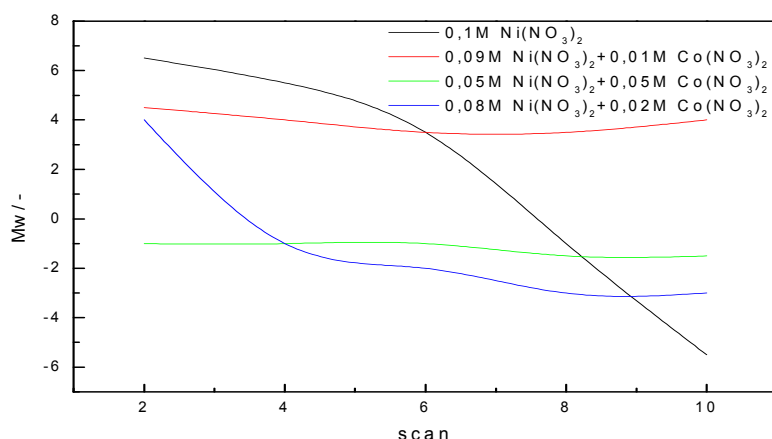
Na obrázku 5.1 jsou ukázány cyklické voltametrie a massogramy (závislosti změny hmotnosti zkoumané elektrody na přikládaném potenciálu) pro vzorky

s proměnným množstvím kobaltu. Elektrochemické parametry pro vzorek s 10 % Co jsou pak zpracovány v následující tabulce:

Tab. 5.1. Přehled polohy píků a účinnosti nabíjení vrstvy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, 10.sken

	Elektrolyt	U_{OX} V	U_{RED} V	Reverzibilita V	Q^+ [C] -	Q^- [C] -	H -
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6M KOH	0,386	0,276	0,110	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	0,64
	6M LiOH	0,417	0,314	0,103	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,71
	6M NaOH	0,389	0,294	0,095	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	0,74
$\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$	6M KOH	0,322	0,246	0,076	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,75
	6M LiOH	0,381	0,299	0,082	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	0,78
	6M NaOH	0,409	0,323	0,086	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,89

Vliv poměru dvoumocných kationů ve struktuře aktivní hmoty (nikl:kobalt) na stabilitu struktury $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ v 6M KOH podle parametru Mw je ukázán na následujícím obrázku.



Obr. 5.2. Závislost Mw, elektrodeponovaný $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pro různé poměry Ni:Co, 6M KOH

Jako nejvhodnější se jeví poměr $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}(\text{OH})_2$, který je připraven z výchozího roztoku $0,09\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,01\text{M Co}(\text{NO}_3)_2$ a to z důvodů nejlepší stabilizace aktivní hmoty. Vyšší přidavek kobaltu do hmoty již není ani ekonomicky akceptovatelný. Při vyšších poměrech kobaltu může docházet k tvorbě oddělených oblastí $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a $\text{Co}(\text{OH})_2$, což není dobré pro celkovou stabilitu vrstev.

Elektrodeponované vrstvy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na elektrodu EQCM s proměnlivým přidavkem kobaltu vykazují velmi malou stabilitu v 6M elektrolytu KOH. Velmi rychle dochází k fázovému přechodu na beta fázi se současným zhoršením elektrochemických parametrů. Tuto degradaci úspěšně zpomaluje přidavek kobaltu do výchozího roztoku pro depozici, bohužel tím dochází k posunu redoxního páru do zápornějších hodnot. Pozitivní jev je oddálení nabíjecího píku od počátku vývinu kyslíku při přebíjení elektrody.

Vliv příměsí kobaltu na stabilizaci aktivní hmoty se více uplatňuje v koncentrovanějších elektrolytech. Tento fakt je dán vyšší koncentrací elektrolytu a tím i pH, dochází k výraznému urychlení případných transformačních mechanismů. Během cyklování hmot s kobaltem nedochází k prudkému poklesu relativní molekulové hmotnosti M_w vyměňovaných částic při cyklování

Při vysokém obsahu kobaltu již nelze na mikrováhách sledovat hmotnostní změny při cyklování, při prvním cyklu proběhne oxidace dvoumocného kobaltu na CoOOH , který je dále elektrochemicky neaktivní v daných potenciálových mezích. Jako optimální množství aditiva kobaltnaté soli se jeví maximálně 10 % hmotnostních a to i při zohlednění ekonomické stránky věci.

Tvary hmotnostních průběhů pak ukazují, že velikost kladného kationu v elektrolytu má vliv na chování aktivní vrstvy při elektrochemickém cyklování. S jeho klesající atomovou hmotností dochází k výrazně odlišným výsledkům, které ukazují na spoluúčast kationu elektrolytu na proudotvorné reakci. Empiricky zjištěný kladný vliv LiOH lze pak substituovat částečně i NaOH . Synergický efekt na stabilitu alfa fáze pak má přidavek hydroxidu kobaltnatého zabudovaného do struktury právě s těmito elektrolyty.

Z hlediska M_w se nejlépe a nestabilněji jeví hmota $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ v 6M NaOH . Získané hodnoty naměřené v hydroxidu draselném se jeví velmi podobně z hlediska stability během prvních cyklů, absolutní velikost M_w je však o něco vyšší, což by mohlo ukazovat na horší stabilitu z dlouhodobého hlediska.

Závislost parametru M_w na cyklování

Průběhy M_w pro vrstvu bez kobaltu v 6M elektrolytech poměrně rychle klesají, s výjimkou LiOH dochází k prudkému poklesu již během prvních 10 cyklů. Tento propad poukazuje na nestabilitu a následnou degradaci rovin NiO na strukturu beta fáze.

Přidáním 10 % kobaltu do struktury vrstvy dostáváme stabilní průběhy M_w pro všechny testované elektrolyty. Rozdíly jsou jen v absolutní velikosti vyměňovaných částic, nejvyšších hodnot dosahuje draselný elektrolyt, který má i nejvyšší atomovou hmotnost.

Díky tomu, že CoOOH necykluje mezi třetím a druhým mocenstvím, nedochází k takovým výkyvům ve struktuře a aktivní hmota je tedy stabilnější. Atomy Co neodevzdávají elektron a tedy nemění svůj iontový poloměr, nedochází ke změnám ve vzdálenosti NiO vrstev (hmota je stabilní).

S klesající M_w kationu z elektrolytu (K^+ , Na^+ , Li^+) klesá i celková M_w zúčastněných částic při cyklování. Tento fakt ukazuje na přímou spoluúčast těchto kationů při cyklování. LiOH stabilizaci podporuje i když méně výrazně než kobalt zabudovaný v mřížce aktivní hmoty

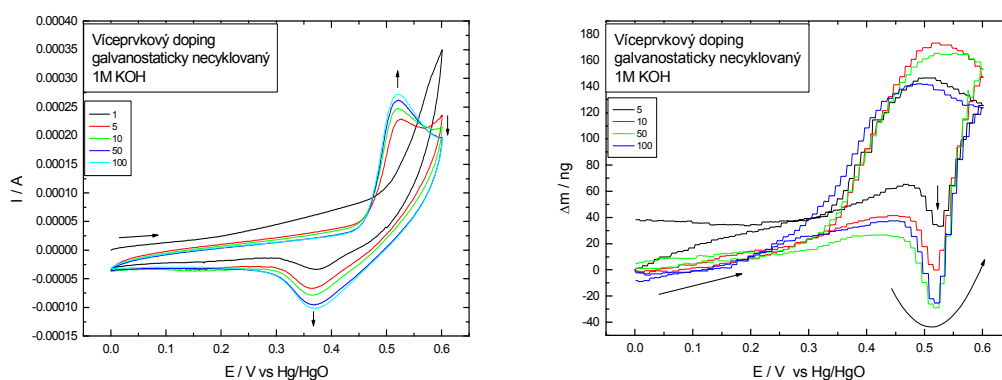
5. Práškové hydroxidy nikelnaté

Jako práškový hydroxid nikelnatý je označovaná hmota, která vzniká chemických srážení dvou nebo třímocných solí niklu s přidavkem dotujících přísad v silně alkalickém vodném roztoku. Srážení je vedeno jako poměrně rychlý přidavek vytemperovaného roztoku NiSO_4 do roztoku NaOH za intenzivního míchání a teploty do 40°C .

U alfa systému je pak snaha zachovat konstantní pH celého roztoku a to po celou dobu srážení. pH se pohybuje nejčastěji okolo hodnoty 10.

6.1. Víceprvkový doping $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ s přidavkem Co, Mn a Al

Víceprvkový doping alfa hydroxidu nikelnatého je opět vrstevnatý hydroxid, kdy se dopující prvky zavádí do struktury mřížky v podobě dvou (Co) a třímocných kationů (Mn, Al) v hmotnostních zastoupeních v řádu procent. Cílem bylo využití a kombinace vlastností dopujících prvků tak, aby výsledná hmota měla dostatečnou elektrochemickou kapacitu (až 565 mAh/g niklu) a současně byla dostatečně stabilní v 6M KOH (minimálně 500 cyklů). Dotací kobaltu a manganu se dosahuje zvýšení cyklovatelnosti, oba dva prvky však snižují potenciál elektrody. Tuto negativní vlastnost pak kompenzuje přidavek hliníku. Hmota NiCoMnAl se jevila při zátěžových zkouškách jako nejlepší, proto je na ní ukázán postup degradace. V první fázi byl měřen samotný směsný hydroxid (Obr. 6.1. a tab. 6.1.), který byl následně porovnáván s kladnou hmotou tvořenou hydroxidem jako aktivním materiálem s příměsí expandovaného grafitu. Protože degradace vrstevnaté struktury je i v silně alkalickém prostředí 6M KOH je relativně pomalá (pro vyhodnocení, pro praktické použití je tomu naopak), bylo třeba provést měření jak čerstvě připraveného materiálu, tak již cyklovaného, který prošel formační fází.



Obr. 6.1. Cyklická voltametrie a massogramy hmoty $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ s přidavkem Co, Mn a Al v 1M KOH , skeny 1 až 100

Tab. 6.1. Elektrochemické parametry hmoty $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ s přidavkem Co, Mn a Al v 1M KOH

Sken	Uox V	Ured V	Uox-red V	Mw -
1		0.372		---
3	0.538	0.366	0.172	---
5	0.526	0.368	0.158	---
10	0.522	0.366	0.156	9
30	0.52	0.366	0.154	9
50	0.522	0.371	0.151	9
80	0.522	0.371	0.151	8
100	0.522	0.371	0.151	7

6.2. Příprava materiálů dopovaných titanem

Zcela nový systém s neuspořádaným řazením vrstev, který vykazuje stejné parametry jako α -Ni(OH)₂ byl syntetizován s přísadou titanu. Titan by se mohl zabudovávat do struktury jako čtyřmocný.

Čtyřmocné kationy se do hydroxidových vrstev nezabudovávají, ale nacházejí se v tetraedrických dutinách. Patří sem například zinek nebo titan a možná i mangan.

Zinek se chová v alkalickém prostředí odlišně, dochází k tvorbě zinečnatanových iontů (Zn(OH)_4^{2-} nebo ZnO_2^{2-}) namísto Zn(OH)_2 . To je dáno povahou hydroxidu zinečnatého, který se v zásaditém roztoku chová obdobně jako anhydrokyselina, tj. nepřechází do roztoku jako anion za odštěpování H^+ , nýbrž aduje přitom ionty OH^- a tvoří ionty hydroxozinečnatanové.

Složení těchto iontů není zcela definované a jejich konfigurace je závislá na koncentraci alkalického elektrolytu. Taková hmota s příměsí výše uvedených přísad by měla vykazovat odlišné chování, je očekávána větší stabilita právě díky odlišné výplni mezirovin.

V literatuře se lze setkat s využitím titanu pro přípravu vrstevnatého hydroxidu, případně elektrochromních vrstev NiO-TiO₂ připravovaných z $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ a peroxidu titanu ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$). Využití titanu ve třetím mocenství je značně problematické, neboť se jedná o silné redukovalo. Ve vodném prostředí spontánně přechází na čtyřmocnou složku již za přispění vzdušné vlhkosti.

V mé práci jsou popsány dva odlišné způsoby přípravy hmot dopovaných titanem:

α -Ni(OH)₂ s a bez primárního kobaltu standardně srážené, kdy dopující prvky Ti a Co byly do matečného roztoku přidávány ve formě dusičnanu kobaltnatého a titanylsulfátu (TiOSO_4) s obsahem 9 % hm. TiO₂. Bohužel při syntéze nebylo možné regulovat pH s dostatečnou přesností a kolísalo v rozmezí asi 9-11. Tato nestabilita se projevila i na sledovaných parametrech.

Příprava hmot na bázi titanu a hliníku s peroxotitaničitany probíhala na jiném pracovišti. Technické vybavení umožnilo již velmi přesnou regulaci pH nezbytnou pro správné srážení. Byly připraveny dva vzorky, první NiTi, druhý NiTiAl. Byl zachován

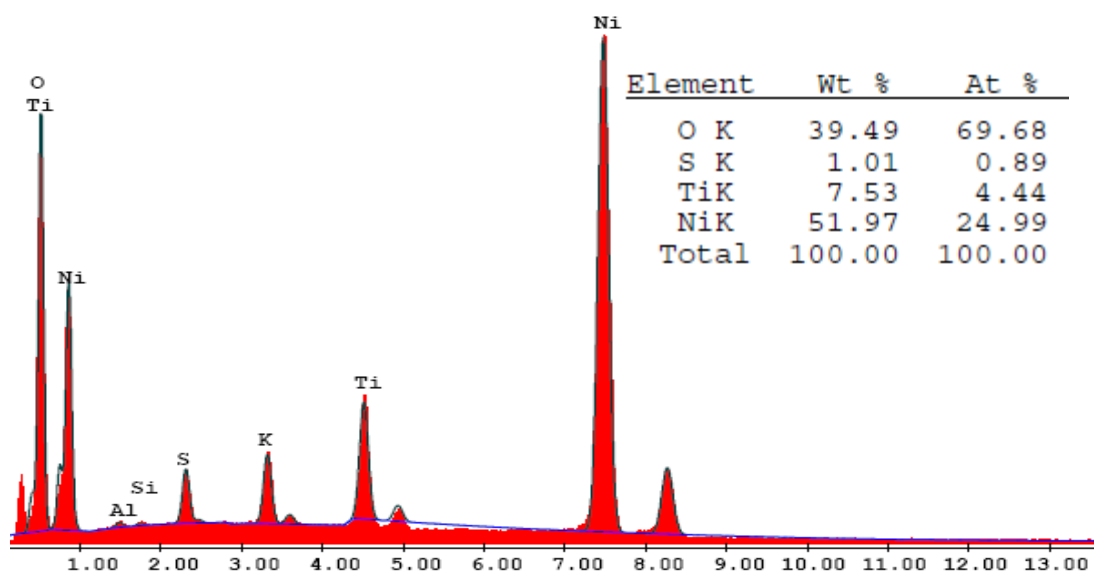
molární poměr 6:1 pro dvou a tří (vícemocné) kationty. Celý postup přípravy probíhal při regulovaném pH $10 \pm 0,1$.

Složení obou vzorků lze psát jako:

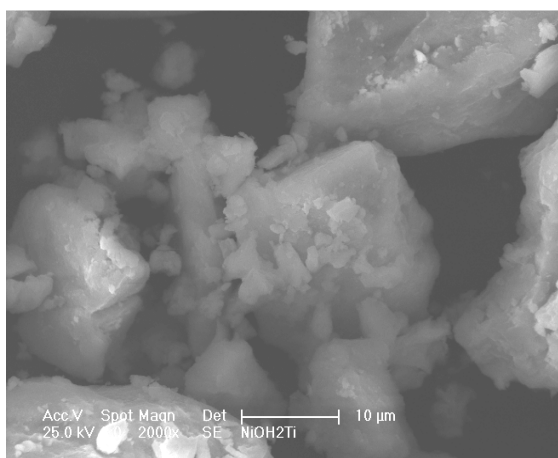
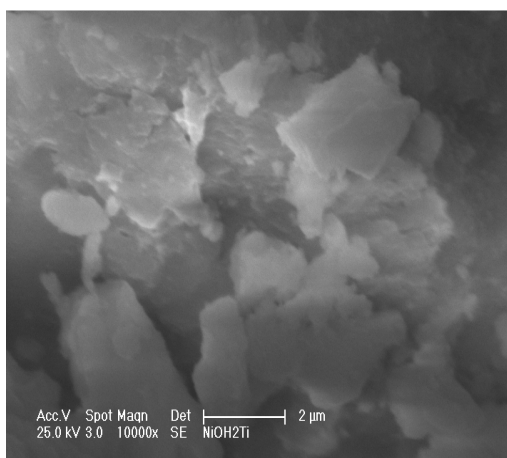
Vzorek NiTi $(\text{Ni}^{2+}_{0,86} \text{Ti}^{4+}_{0,14} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0,14} \cdot n\text{H}_2\text{O})$

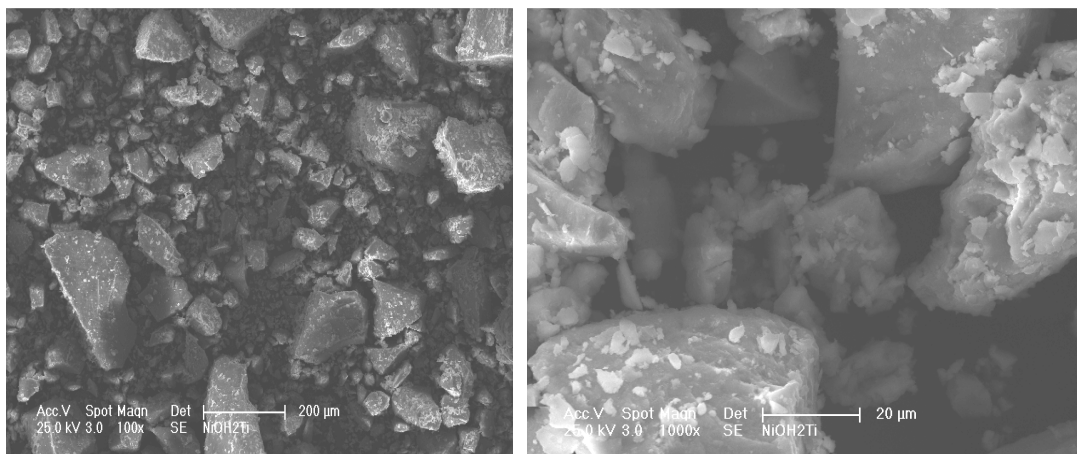
Vzorek NiTiAl $(\text{Ni}^{2+}_{0,86} \text{Al}^{3+}_{0,08} \text{Ti}^{4+}_{0,14} (\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{0,1} \cdot n\text{H}_2\text{O})$.

Standardně srážené hydroxidy s titanylsulfátem nevykazovaly dobré parametry, zřejmě nedošlo k zabudování čtyřmocného titanu do mřížky nebo dutin, jak je vidět i z difraktogramů na obrázku 6.4. Doplnující analýzy prováděné na elektronovém mikroskopu jsou znázorněny na následujících obrázcích:

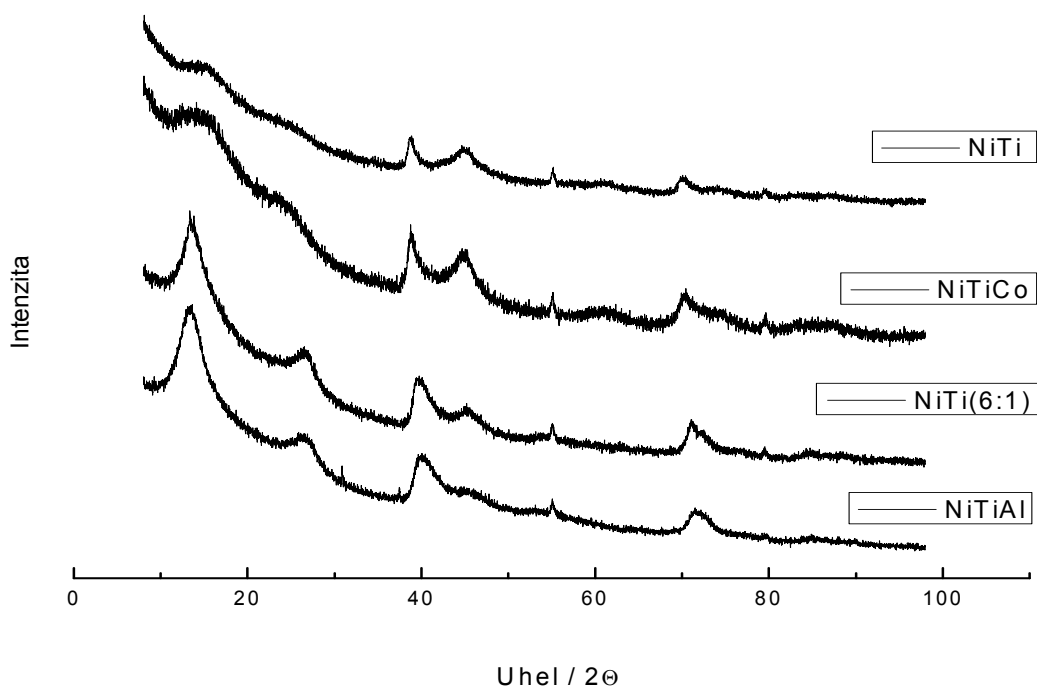


Obr. 6.2. EDAX analýza α -Ni(OH)₂-NiTi





Obr. 6.3. SEM snímky α -Ni(OH)₂-NiTi



Obr. 6.4. XRD analýzy vzorků s titanem

Na rozdíl od typického difraktogramu alfa fáze hydroxidu nikelnatého vzorky s titanylsulfátem nevykazují první dva píky v oblasti úhlů asi 12° tak výrazné, v tomto případě je na vině i způsob přípravy, kdy nebylo možné dodržet přesně definované pH. Elektrochemické testování těchto vzorků se tedy neprovádělo.

Hmoty na bázi peroxotitaničitanů označované jako NiTi a NiTiAl již vykazovaly lepší krystalografický profil, jak je vidět z rentgenové difrakce na obr. 6.4. Píky udávající vzdálenost bazálních rovin jsou již dobře definované a bylo přistoupeno k jejich elektrochemické analýze. Výsledky cyklování pomocí CV jsou shrnuty v tabulce 6.5.. V 6M KOH vykazují tyto hmoty velmi dobrou reverzibilitu (tedy

vzdálenost maxim obou píků), která je nižší než 0,1 V a dále vykazují velmi nízký parametr Mw, který se poměrně rychle stabilizuje na hodnotě 3.

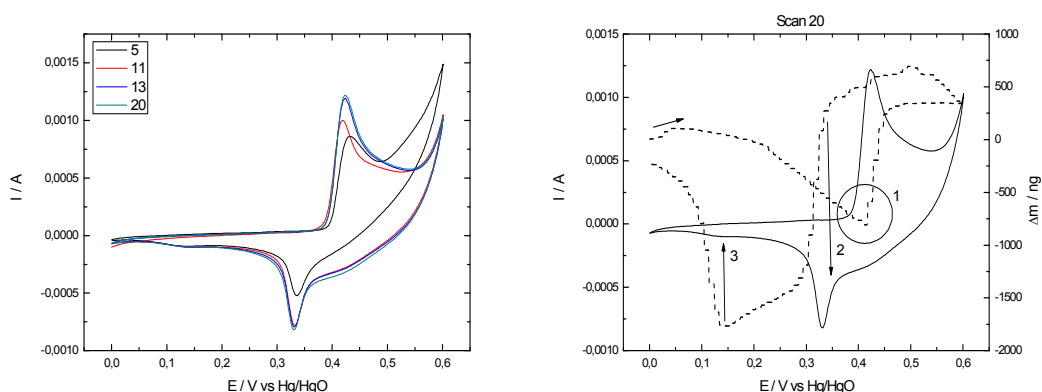
Tab. 6.2. Elektrochemické parametry α -Ni(OH)₂-NiTiAl v 6M KOH

Sken	U _{ox} V	U _{red} V	Reverzibilita V	Mw -
3	---	0,337	---	---
5	0,432	0,336	0,096	---
10	0,423	0,336	0,087	6
11	0,42	0,336	0,084	6
13	0,423	0,331	0,092	4
15	0,423	0,331	0,092	3,5
20	0,423	0,331	0,092	3

Porovnání potenciálů

Při porovnání syntetizované hmoty NiTiAl s ostatními hydroxidy niklu, je patrné, že potenciály maxim obou proudových píků z cyklické voltametrie leží v nejkladnějších hodnotách potenciálů. Ve standardním elektrolytu (6M KOH) je to pro desátý cyklus 0.423 resp. 0.336 V, což dává reverzibilitu 87 mV. Víceprvkový doping NiCoCaMnAl vykazuje hodnoty 0.349 a 0.253 V, které dávají reverzibilitu jen o něco málo horší, a sice 96 mV, β -Ni(OH)₂ se 4% primárního kobaltu má hodnoty ještě o málo horší: 0,386 a 0,264 V s reverzibilitou již výrazně horší, 122 mV. Dalším parametrem, který lze sledovat je Mw, zatímco u beta fáze se zpočátku nedá vyhodnotit, u multidopingu je to 12 a během cyklování z počátku roste, u hmoty NiTiAl je tento parametr velmi stabilní, pro desátý cyklus dosahuje hodnoty 6 a s cyklováním klesá.

Lze tedy usuzovat, že stabilnější Mw má vztah na stabilnější strukturu hmoty. Pravděpodobně nedochází ke objemovým změnám v mezivrstvě, což se projeví delší životností hmoty v alkalickém médiu.



Obr. 6.5. Cyklická voltametrie a massogramy pro α -Ni(OH)₂-NiTiAl, měřeno v 6M KOH

Zhodnocení

Nově syntetizovaná hmota s přidavkem čtyřmocného titanu vykazuje zajímavé parametry. Nejkladněji položené potenciálové píky odpovídající nejvyššímu svorkovému napětí baterie, nejlepší reverzibilitu, která ukazuje na nejnižší ztráty přeměnou na teplo při nabíjení a velmi ostře definované proudové píky, které ukazují na schopnost snášet velmi vysoké nabíjecí a vybíjecí proudy.

Pro lepší prostudování hmoty NiTiAl je třeba provést dlouhodobá měření, která právě probíhají a porovnat naměřené výsledky s galvanostaticky cyklovanou hmotou a dalšími hydroxidy niklu.

Pro další výzkum lze doporučit doplnění čtyřmocných kationů zabudovaných do struktury hydroxidu nikelnatého (Ti^{4+}) například manganem, který pravděpodobně přechází během cyklování na čtvrté mocenství a tím stabilizuje celý proces. Další alternativou k manganu se pak jeví zinek, který vykazuje podobné chování jako titan a tvoří tetraedrické struktury. Námětem pro další vylepšení parametrů je využití kombinace čtyř a třímocných kationů.

7. Závěr

Moje disertační práce se zabývá problematikou aktivní hmoty pro kladnou elektrodu alkalických akumulátorů, která je tvořena hydroxidem nikelnatým. $Ni(OH)_2$ se vyskytuje ve dvou odlišných modifikacích, z nichž ta méně elektrochemicky aktivní označovaná jako beta se standardně využívá v komerčních aplikacích. Naopak fáze s větší měrnou kapacitou označovaná jako alfa je pro svoji nízkou stabilitu stále ve fázi vývoje.

Hydroxid nikelnatý jsem připravoval dvěma odlišnými metodami, elektrodpozicí a chemickým srážením. Deponované vrstvy, které jsou již delší dobu publikované v odborné literatuře, byly brány jako vztažná hodnota pro porovnání a ověření správnosti. Ukázalo se, že vykazují velmi nízkou stabilitu v silně alkalickém elektrolytu, který byl tvořen hydroxidem alkalického kovu (KOH, NaOH, LiOH). Tato velmi rychlá degradace vrstev je využita pro její studium a popis daného mechanismu. Snižováním koncentrace ze 6M na 1M došlo k prodloužení životnosti vrstev, bohužel pro praktické využití nemá tato koncentrace dostatečnou vodivost.

Pozitivní z hlediska životnosti byl přídavek kobaltnatých solí do výchozího roztoku pro depozici, tento efekt se umocňuje přidavkem LiOH a částečně i NaOH, tedy elektrolytů obsahujících kation s menším iontovým poloměrem než je draslík, což poukazuje na spoluúčast elektrolytu v proudotvorné reakci. Tím, že kationy Li^+ (případně Na^+) cyklují mezi elektrolytem a elektrodou dochází k objemovým změnám, jež se projeví ve stabilitě struktury.

Parametr M_w , který udává míru vyměňovaných částic je u deponovaných vrstev stabilnější i díky přesně opakovatelnému způsobu přípravy a pohybuje se v rozmezí hodnot 3,5 až 6,5 pro hmoty bez přísad kobaltu a 1,5 až 4,5 pro hmoty s deseti hmotnostními procenty primárního kobaltu ve struktuře (v 6M elektrolytu). První hodnota platí pro hydroxid lithný, druhá pro hydroxid draselný, NaOH vykazuje hodnoty přibližně uprostřed tohoto rozmezí. Právě hodnota parametru M_w se ukazuje jako zásadní při hodnocení stability vzorku. Pokud se pohybuje v řádu jednotek, nedochází k tak výrazným výkyvům ve struktuře vrstevnaté struktury a jejímu narušení.

Cyklováním dochází u nekobaltovaných hmot k poklesu M_w až pod nulovou hodnotu, což je vyhodnoceno jako přechod na tzv. β/β cyklus, u kobaltovaných hmot se pokles zmírnil, přesto stabilita není dlouhodobá.

Práškové hydroxidy, které byly připravovány ve spolupráci se společností Bochemie a.s. se ukázaly vhodnější i přes problémy spojené s nanášením na krystal mikrovař EQCM. Studium degradačních mechanismů u obou fází prokázalo zásadní vliv parametrů při přípravě, kdy hodnota pH výchozího roztoku ovlivní chování zkoumaných vzorků z počátku cyklování. Měření ukázala, že u beta fáze se lze setkat s hmotnostními průběhy typickými pro alfa modifikaci. Tento jev platí u nově připravených hydroxidů nikelnatých (necyklovaných a nestárnutých v alkalickém prostředí) a projevuje se poměrně velkým parametrem M_w . Ten by měl být teoreticky roven 1. Získané hodnoty se však pohybovaly v řádu desítek.

Stejně jako u deponovaných vzorků i zde je jasné vidět pozitivní vliv kobaltu na stabilitu celé struktury při použití dvoumocných kobaltnatých solí. Při pokusech připravit hmotu s třímocným kobaltem zabudovaným ve struktuře docházelo ke zhoršování parametru M_w . Jeho absolutní hodnota u vzorku se 4 % Co rostla během cyklování, což vede k nestabilitě vyplnění mezivrstevnatých prostor. Ta má za následek destabilizaci celé struktury a následné přiblížení rovin NiO na srovnatelnou úroveň s beta fází. Myšlenka, že by se třímocný kobalt zabudovaný do struktury spolupodílel na proudotvorné reakci aktivně a přispíval by ke zvýšení elektrochemické kapacity se neprokázala.

Měření a vyhodnocením získaných dat bylo prokázáno, že nejstabilnější je hmota označovaná jako tříprvkový doping NiCoMnAl, kdy jsou do struktury zabudovány jak dvoumocné ionty kobaltu, tak třímocné ionty hliníku a manganu. Dochází ke kumulaci pozitivních vlivů od jednotlivých přísad, kam patří stabilita zvýšená kobaltem a manganem, vyšší potenciály dané hliníkem a celková elektrochemická kapacita. Parametr M_w se pohyboval v rozmezí hodnot 9-7 během sta cyklů. Snaha o vylepšení tohoto systému přidávkou dvoumocného vápníku, který by měl oddalovat potenciál nabíjení a potenciál vývinu plynu, se zatím neukázala jako úspěšná. Došlo pravděpodobně k vyloučení několika oddělených fází a zhoršení požadovaných parametrů.

Poslední část práce je věnovaná nové hmotě označené jako NiTiAl, kde je aplikovaná myšlenka využití čtyřmocné přísady titanu. Ten je do hmoty zaváděn přes

mezistupeň peroxotitaničitanu a obsazuje tetraedrické dutiny mezi bazálními vrstvami NiO. Tím brání přiblížení těchto vrstev a zůstává zachovaný obsah anionů případně kationů v mezivrstvách. Umožňuje reakci platnou pro alfa modifikaci, při které dochází k výměně teoreticky až 1.67 e^- na atom niklu, v tomto případě (a v případě hmoty NiCoMnAl) bylo dosahováno hodnot 1,2 až 1,4 e^-/Ni . Dlouhodobá stabilita této hmoty je nyní zkoumána galvanostatickým cyklováním.

Přínosem disertační práce je porovnání práškových hydroxidů nikelnatých s elektrodeponovanými vrstvami z pohledu hmotnostní analýzy in-situ. K běžně užívaným elektrochemickým metodám byly přidány křemenné krystalové mikrováhy. EQCM umožňuje hmotnostní analýzu in-situ, která ukazuje k jakým hmotnostním a tedy kvantitativním změnám dochází při cyklování. Práce popisuje vliv příměsí dvou, tří a nově čtyřmocných iontů obsažených ve struktuře hmoty. Poprvé byl připraven vzorek s příměsí Ti^{4+} , který se jeví jako velmi nadějný pro komerční použití. Další výzkum v této oblasti by mohl být zaměřen na využití čtyřmocného titanu v již dopovaných alfa strukturách, například v kombinaci s hmotnou NiCoMnAl.

8. Literatura

- [1] CENEK, M. a kol.: *Akumulátory od principu k praxi*, Fcc Publin, 2003
- [2] LINDEN, D., REDDY, T.B. *Handbook of batteries—3d ed.* ISBN 0-07-135978-8
- [3] CONWAY, B.E. *Modern aspects of electrochemistry*, Plenum Press 1986
- [4] DVOŘÁK, J., KORYTA, J. BOHÁČKOVÁ, V. *Elektrochemie*, Praha 1966
- [5] SAUERBREY, G. *Z. Phys.* 155 (1959) 206
- [6] WEHRENS-DIJKSMA, M., NOTTEN P.H.L. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3609–3621
- [7] JUGNER, W. Swedish Pat. 10,177, March 11, 1899, and 11,487; Oct. 23, 1899.
- [8] EDISON, T. A. British Pat. 20960, 1900.
- [9] BERGFIELD H.J. et al *Journal of Power Sources* 77 (1999) 143–158
- [10] BECK, F., RUSSETTSCHI, P. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2467–2482
- [11] MCBREEN, J. *The Nickel Oxide Electrode*, Plenum Press, 1990.

- [12] CORDOBA de TORRESI, S.I., HUGOT-LE GOFF, A., JOIRET, S. *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1554.
- [13] CORRIGAN, D.A., KNIGHT, S.L., *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 613.
- [14] SAVILLE, P.M., GONSALVES, M., HILLMANN, A.R., CUBITT, R. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1.
- [15] OHLIGSCHLAEGER, T., SCHEITZGEBEL, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5290.
- [16] BERNARD, P., GABRIELLI, C., KEDDAM, M., TAKENOUTI, H.,
- [17] BODE, H., DEHMELT, K., WITTE, *J. Electrochim. Acta* 11 (1966) 1079.
- [18] KIM, M., KIM, K., *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 507 (1998).
- [19] BUND, A., CHMIEL, H., SCHWITZGEBEL, G. *Chem Phys.*, 1999, 1, 3933.
- [20] VAN der VEN, R., MORGAN, D., MENG, Y. S., CEDER, G. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2) A210-A215, 2006
- [21] OLIVA, P., LONARDI, J., LAURENT, J. F., DELMAS, C., BRACONNIER, J. J., FIGLANZ, M., FIEVET, F., De GUILBERT, A. *J. Power Sources*, 8, 229 _1982_.
- [22] STREINZZ, C.C., HARTMAN, A.P., MOTUPALLY, S., WEIDNER, J.W. (1995) *J Electrochem Soc* 142:1084
- [23] CHIGANE, M., ISHIKAWA, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, 94, 3665-3670
- [24] DEABATE, S. *Journal of Power Sources* 87 (2000) 125–136
- [25] AYEBA, A., NOTTEN, P.H.L. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5836–5847
- [26] ACHARY, R A et al. *Materials Chemistry and Physics* 81 (2003) 45–49
- [27] COCOCCINI, M. de GIRONCOLI, C., *Phys. Rev. B*, **71**, 035105 _2005
- [28] WADA, T., SUGIMOTO, M., AJIKI, T., The Influence of Passivation Layer on Aluminum Corrosion on Simulated Microelectronics Circuit Pattern, pp732-735, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 3, March 1989
- [29] CORRIGAN, D. A., CONELL, R. S., FIERRO, C. A., SCHERSON, D. A. *J. Phys. Chem.*, 91, 5009 (1987).
- [30] BIN, L. et al. *Journal of Power Sources* 79 (1999) 277–280

- [31] LI, X., DONG, H., Zhang, H., An improvement on redox reversibility of cobalt oxyhydroxide in nickel hydroxide electrodes, *Materials Chemistry and Physics* Volume 111, Issues 2–3, 15 October 2008, Pages 331-334
- [32] FALK, S. U., SALKIND, A. J. *Alkaline Storage Batteries*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1969).